

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-010229

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

---

(51)Int.Cl. G03C 1/498

---

(21)Application number : 10-188211

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998

(72)Inventor : FUJITA MUNEHISA  
HATAKEYAMA AKIRA

---

**(54) HEAT DEVELOPING RECORDING MATERIAL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat developing recording material good in silver color tone and capable of giving images having a high S/N.

**SOLUTION:** In a heat developing photosensitive material provided with at least an organic silver salt, a reducing agent and a binder on a support, a polymer latex containing  $\leq 600$  ppm ammonium ion, sodium ion and potassium ion in the total content is used in an amount of  $\geq 50$  wt.% the total binder of a layer containing the organic silver salt for this heat developing recording material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-10229  
(P2000-10229A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 C 1/498

識別記号

F I  
G 0 3 C 1/498

キーワード (参考)  
2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-188211

(22) 出願日 平成10年6月18日 (1998.6.18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤田 宗久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 島山 晶

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一 (外1名)

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 AB30  
BA00 BA12 BA14 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 銀色調が良好で、高S/Nの画像を与える熱現像記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像感光材料において、前記有機銀塩の含有層の全バインダーの50重量%以上としてアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを総和で600ppm以下含有するポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像感光材料において、前記有機銀塩の含有層の全バインダーの50重量%以上としてアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを総和で600ppm以下含有するポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

【請求項2】 ポリマーラテックスが含有するナトリウムイオン、カリウムイオンの総和が200ppm以下である請求項1の熱現像記録材料。

【請求項3】 ポリマーラテックスが含有するアンモニウムイオンが200ppm以下である請求項2の熱現像記録材料。

【請求項4】 感光性銀塩を含有する請求項1ないし3のいずれかの熱現像記録材料。

【請求項5】 ポリマーラテックスのポリマーの25℃60%RHでの平衡含水率が2重量%以下である請求項1ないし4のいずれかの熱現像記録材料。

【請求項6】 有機銀塩が有機カルボン酸銀塩である請求項1ないし5のいずれかの熱現像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高S/Nでかつ色調の良い、従って画像情報を安定に再現できる良好な特性を有する熱現像記録材料に関するものである。さらに詳しくは、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャー用感光性記録材料（以下LI感材という）に関するものであり、更に詳しくは、環境面、コスト面で優れた水系記録材料で、画像情報を安定に再現できる良好な特性を有する熱現像記録材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】支持体上に感光性層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が広く知られている。

【0003】近年医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度で鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真用途の感光性熱現像材料に対する要求が高まっている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0004】一方、近年急激な進歩をしている半導体レ

ーザーの技術は医療用画像出力装置の小型化を可能としてきた。当然、半導体レーザーを光源として利用できる感赤外線熱現像ハロゲン化銀写真材料の技術も開発され、分光増感技術として特公平3-10391号、特公平6-52387号、特開平5-341432号、特開平6-194781号、特開平6-301141号が開示されており、さらにハレーション防止技術として特開平7-13295号、米国特許5,380,635号が開示されている。赤外線露光を前提とした感光材料では増感色素、ハレーション防止染料の可視吸収を大幅に少なくすることができ、実質的に色のない感光性材料を容易に作ることができる。

【0005】熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3152904号、同3457075号、およびD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃以上）に加熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0006】従来からこのタイプの熱現像感光材料は知られているが、これらの感材の多くはトルエン、メチルエチルケトン、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより感光性層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での人体への悪影響だけでなく溶剤の回収その他のためコスト上も不利である。

【0007】そこでこのような心配のない水溶媒の塗布液を用いて感光性層（以降「水系感光性層」ともいう。）を形成する方法が考えられている。例えば特開昭49-52626号、特開昭53-116144号などにはゼラチンをバインダーとする例が記載されている。また特開昭50-151138号にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0008】さらに特開昭60-61747号にはゼラチンとポリビニルアルコールを併用した例が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号には水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする感光性層の例が記載されている。

【0009】しかしこれらの例はカブリが高く、また形成された画像の色調が非常に悪く実用に供するレベルに達していなかった一方、特開平10-10669号、特開平10-62899号にはポリマーラテックスをバインダーとして水系溶媒を用いて、感光性層を形成する技術が開示されている。この技術によってカブリ、画像色調が良好で、環境保全、安全、コストなどの観点から好ましい熱現像記録材料の製造に道が開かれた。しかしながら、時代の推移とともにこれらの技術をもってしても写真性能上の不足が目立つ状況に至り、実用上不足ない

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、環境保全やコスト面で有利な水溶媒の塗布液を塗布して有機銀塩含有層を形成することができて、かつ高S/Nで色調の良い、従って画像情報を安定に再現できる良好な特性を有する熱現像記録材料、特に熱現像感光材料を提供することである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題は、下記の本発明によって達成された。

(1) 支持体上に少なくとも有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像感光材料において、前記有機銀塩の含有層の全バインダーの50重量%以上としてアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを総和で600ppm以下含有するポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

(2) ポリマーラテックスが含有するナトリウムイオン、カリウムイオンの総和が200ppm以下である上記(1)の熱現像記録材料。

(3) ポリマーラテックスが含有するアンモニウムイオンが200ppm以下である上記(2)の熱現像記録材料。

(4) 感光性銀塩を含有する上記(1)ないし(3)のいずれかの熱現像記録材料。

(5) ポリマーラテックスのポリマーの25℃60%RHでの平衡含水率が2重量%以下である上記(1)ないし(4)のいずれかの熱現像記録材料。

(6) 有機銀塩が有機カルボン酸銀塩である上記(1)ないし(5)のいずれかの熱現像記録材料。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の熱現像記録材料は、有機銀塩と還元剤とバインダーとを含有し、さらには感光性銀塩を含有する熱現像感光材料であることが好ましい。そして、有機銀塩の含有層のバインダーの50重量%以上として、環境面、コスト面で有利な水系塗布を可能にするポリマーラテックスが用いられている。このようなポリマーラテックスは、上記有機銀塩含有層(すなわち画像形成層)塗

布液に添加される際のカチオン含量として、アンモニウムイオン、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンの総和が600ppm以下となるように規制されたものである。これにより、銀色調が良好で、高S/Nの画像を与える熱現像記録材料が得られる。これに対し、上記カチオンの総和が600ppmを越えると銀色調が悪化し、S/Nの低下が著しくなる。銀色調は、主としてナトリウムイオンとカリウムイオンとの総和に依存し、S/Nは上記3種のイオンの総和に依存すると考えられる。

【0013】先ず本発明のポリマーラテックスについて説明する。ポリマーラテックスとしては特に制限は無く、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、等の疎水性ポリマーまたはこれらの共重合体のラテックスを用いることができる。ポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

【0014】ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合にはランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0015】ポリマーラテックス粒子の平均粒径は1~5000nmの範囲が好ましく、5~1000nm程度の範囲がより好ましい。ポリマーラテックスの球径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つ物でも単分散の球径分布を持つ物でもよい。

【0016】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0017】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を用いてもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれるが、ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0018】本発明のポリマーラテックスとしては25

℃60%RHでのポリマーの平衡含水率が2重量%以下のものが好ましく、より好ましくは0.1重量%以上1.5重量%以下、更に好ましくは0.02重量%以上1重量%以下である。

【0019】本発明でいう「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 $W_1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 $W_0$ を用いて以下のように表すことができる。

【0020】25℃60%RHにおける平衡含水率＝ $\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$  (重量%)

含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」を参考にすることができる。

【0021】本発明のポリマーラテックスを得るための方法には特に制限は無いが、通常のポリマーラテックス合成法において、重合開始剤、pH調整剤、等の添加剤の種類、添加量を選択したり、一度合成したラテックスを以下に説明する分離機能高分子を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0022】分離機能高分子としては、一般に、イオン交換樹脂や分離機能膜があり、本発明において好ましく用いられるイオン交換樹脂としては、強塩基性あるいは弱塩基性の陰イオン交換樹脂、強酸性あるいは弱酸性の陽イオン交換樹脂、巨大編み目構造を持つ多孔性イオン交換樹脂、あるいはキレート樹脂を好ましく用いることができる。分離機能膜としては、逆浸透膜(セルロースアセテート系、セルローストリアセテート系、ポリピペラジニアミド系、全芳香族ポリアミド系、ポリベンズイミダゾロン系、架橋ポリエーテル系、アルキルアリルポリアミド-ポリユレア系、ポリアクリロニトリル系、スルホンポリサルホン系等)、精密濾過膜(酢酸セルロース系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニル系、ポリビニルアルコール系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリイミド系等)、限外濾過膜(セルロース系、セルロース/再生セルロース系、ポリイミド系、ポリサルホン系、ポリアミド系、ポリ塩化ビニル系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニリデン系等。平膜型、管状、中空糸型、スパイラル型、ブリーツ型でもよい。)、透析膜(セルロース系、アクリロニトリル系中空糸膜、エチレン/ビニルアルコール共重合体系中空糸膜、ポリメチルメタクリレート系中空糸膜、ポリサルホン系中空糸膜、ポリプロピレン系中空糸膜、再生セルロース系等)、電気透析で用いるイオン交換膜(無機イオン交換膜、スチレン/ジビニルベンゼン架橋重合体スルホン化物膜、クロロメチルスチレン/ジビニルベンゼン架橋重合体アミノ化物膜、ビニルピリジン/ジビニルベンゼン架橋重合体N-メチル化物膜、パーフルオロカーボン系カルボン酸膜、スチレン/ブタジエン系膜等)等が好ましく用いられる。本発明においてより好ましくは分離機能膜を用いる

ことができる。さらに好ましくは限外濾過膜、あるいは透析膜を用いることができる。本発明において好ましく用いられる限外濾過、あるいは透析膜の分画分子量は本発明の効果が発現される限りにおいて特に制限はないが、通常5000～100000程度であり、好ましくは15000～60000程度である。限外濾過処理は通常複数回行う。

【0023】これらの素材については、「機能性高分子材料 製品と市場1994年版」(東京テクノブレイン発行)の第16章および第17章に詳しく記載されている。例えば、イオン交換樹脂としては、ローム&ハース(アンバーライト、デュオライト)、ダウケミカル(ダウエックス)等、イオン交換膜としては、旭化成工業(アシプレックス)、旭硝子(セレミオン)、徳山送達(ネオセプタ)、デュポン(ナフィオン)、精密濾過膜としては、富士写真フイルム(株)(マイクロフィルタ)等、限外濾過膜としては、旭化成工業(マイクロザUFラボモジュール)、クラレ(MU)、ダイセル化学(モルセップ)等、逆浸透膜としては、東レ(PEC-1000)、日東電工(NTR7250)、デュポン(B9,B10)等、透析膜としては、三光純薬(透析膜、セルロースチューブ;VISKASE社製)等から販売されている。

【0024】本発明では、最終的に塗布液調製時に添加するポリマーラテックスのアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンの総和を600ppm以下(0ppm以上)にすることで好ましい銀色調とS/Nが同時に発現する効果が得られる。

【0025】各陽イオンの含量については、ナトリウムイオン、カリウムイオンの総和が少ない程好ましい効果が得られ、ナトリウムイオン、カリウムイオンの総和が200ppm以下がより好ましく、100ppm以下(0ppm以上)が更に好ましい。

【0026】さらには、アンモニウムイオンが200ppm以下(0ppm以上)でかつナトリウムイオン、カリウムイオンの総和が200ppm以下(0ppm以上)にすることで特に好ましい効果が得られる。

【0027】本発明では、上述のように、特にナトリウムイオン、カリウムイオンの総和を少なくすることが重要である。

【0028】陽イオン濃度の測定は通常、イオンクロマトグラフィーによって行う。実験法については成書に詳しく記載されているが、実施例に具体例を示した。

【0029】分離機能高分子により処理されることにより、イオン伝導度が低下する。分離機能高分子による処理後のポリマーラテックスの好ましいイオン伝導度は、0.05mS/cm以上3.0mS/cm以下、より好ましくは0.1mS/cm以上2.5mS/cm以下、さらに好ましくは0.15mS/cm以上2.0mS/cm以下である。この場合、イオン伝導度は、ポリマーラテックスのポリマー濃度に依存するので、本発明では、ポリマー濃度40wt%での値とする。すなわち、測定

に際しては、蒸留水で希釈したり、濃縮したりしてポリマー濃度を40wt%に調整し、25℃で測定する。

【0030】好ましいポリマーの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値はwt%、分子量は数平均分子量である。

【0031】P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

P-12;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量130000)

P-13;-MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量33000)

【0032】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート, EA;エチルアクリレート, MAA;メタクリル酸, 2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート, St;スチレン, Bu;ブタジエン, AA;アクリル酸, DVB;ジビニルベンゼン, VC;塩化ビニル, AN;アクリロニトリル, VDC;塩化ビニリデン, Et;エチレン, IA;イタコン酸。

【0033】以上に記載したポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635, 46583, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx 416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン

(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミパールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0034】これらのポリマーはポリマーラテックスとして単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0035】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。アクリル酸、メタクリル酸等の他の共重合成分を含んでもよく、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99重量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0036】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B, 7132C, Nipol Lx416, 等が挙げられる。

【0037】本発明の有機銀塩含有層は全バインダーの50重量%以上としてポリマーラテックスを用いるが、70重量%以上として上記ポリマーラテックスを用いることがより好ましい。

【0038】有機銀塩含有層には必要に応じて全バインダーの50重量%以下の量でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30重量%以下、より好ましくは20重量%以下が好ましい。

【0039】本発明の有機銀塩含有層は溶媒の30重量%以上が水である塗布液を塗布後乾燥して形成することが好ましい。

【0040】本発明のポリマーラテックスは水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能であることが必要である。ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70重量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ系、酢酸メチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0041】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0042】塗布液の溶媒の水の含有率は50wt%以上、

より好ましくは70wt%以上である。具体的な溶媒組成の例を挙げると、水のほか、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/エチルアルコール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセルソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（ただし数字はwt%）。

【0043】本発明の画像形成層である有機銀塩含有層は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものであるが、有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、さらには1/5～4/1の範囲が好ましい。有機銀塩含有層の全バインダー量は0.2～30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1～15g/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0044】また、このような有機銀塩含有層は、通常、好ましくは感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

【0045】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70wt%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシ基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0046】本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。本発明の有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することによって得られる。本発明の有機酸銀は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀

水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0047】硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0から50vol%が好ましく、0から25vol%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0048】添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調整することができる。pH調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

【0049】本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。本発明に用いる第3アルコールは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0050】本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでも良いが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明の第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としてのH<sub>2</sub>Oに対して重量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

【0051】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。

これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、2- (エチルグリコールアミド) ベンゾチアゾールの銀塩、5-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-ヒテトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0052】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.20 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上5.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.15 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上4.0 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0053】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロ

ック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0054】本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。

【0055】そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像記録材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下しやすくなる。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下しやすくなる。

【0056】上記において、高圧、高速下に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0057】本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』(梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p357~p403)、『化学工学の進歩第24集』(社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、槇書店、p184~p185)、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0058】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャビテーション力』、等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には100~600 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}$ ~30 $\text{m}$ /秒の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。これに対して、近年さらに高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイ



クロフルイダイザー（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社）、ナノマイザー（特殊機化工業（株））などが挙げられる。

【0059】本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH(G10Zインターラクションチャンバー付き)、M-110Y(H10Zインターラクションチャンバー付き)、M-140K(G10Zインターラクションチャンバー付き)、HC-5000(L30ZまたはH230Zインターラクションチャンバー付き)、HC-8000(E230ZまたはL30Zインターラクションチャンバー付き)等が挙げられる。

【0060】これらの装置を用い、少なくとも有機銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力降下を生じさせることにより本発明に最適な有機銀塩分散物を得ることが可能である。

【0061】分散操作に先だって、原料液を予備分散することが好ましい。予備分散する手段としては公知の分散手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0062】本発明の有機銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が900～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、流速が300m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が1500～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲であることがさらに好ましい。分散処理回数には必要に応じて選択でき、通常は1回～10回の処理回数を選ばれるが、生産性の点からは1回～3回程度の処理回数を選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性、写真特性の点から好ましくなく、90℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなると共に、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では前記の高圧、高流速に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれらの両工程に冷却工程を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5～90℃の範囲に保たれていることが好ましく、さらに好ましくは5～80℃の範囲、特に5～65℃の範囲に

保たれていることが好ましい。特に、1500～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲の高圧の分散時には前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却器は、その所要熱交換量に応じて、二重管や二重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質など好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することもできる。

【0063】本発明の分散操作では、水性溶媒可溶性分散剤（分散助剤）の存在下で有機銀塩を分散することが好ましい。分散助剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤やその他のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができるが、ポリビニルアルコール類、水溶性のセルロース誘導体が特に好ましい。

【0064】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0065】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0066】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0067】本発明の有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ(体積加重平均直径)は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることによ

り得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。平均粒子サイズ $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0068】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積加重平均直径の標準偏差を体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。

【0069】有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

【0070】本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5~50wt%であることが好ましく、特に10~30wt%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して1~30wt%、特に3~15wt%の範囲が好ましい。

【0071】本発明では有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30%の範囲が好ましく、さらに3~20モル%、特に5~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0072】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、記録材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量で示して、銀量として $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0073】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0074】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458

号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0075】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比として好ましい値は100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1である。さらに、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が低い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0076】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族(第7族~第10族)の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1\times 10^{-9}$ モルから $1\times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1\times 10^{-8}$ モルから $1\times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0077】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロ

10

20

30

40

50

ロジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0078】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル～ $5 \times 10^{-6}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $5 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0079】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0080】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

$[ML_6]^n$

ここでMはRu、ReまたはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

【0081】この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0082】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0083】 $[ReCl_6]^{3-}$ 、 $[ReBr_6]^{3-}$ 、 $[ReCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[Re(NS)Br_5]^{2-}$ 、 $[Re(NO)(CN)_5]^{2-}$ 、 $[Re(O)_2(CN)_4]^{3-}$ 、 $[RuCl_6]^{3-}$ 、 $[RuCl_4(H_2O)_2]^-$ 、 $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ 、 $[RuCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[RuBr_5(NS)]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_3Cl_3]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)Cl_5]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)Br_5]^{2-}$ 、 $[OsCl_6]^{3-}$ 、 $[OsCl_5(NO)]^{2-}$ 、 $[Os(NO)(CN)_5]^{2-}$ 、 $[Os(NS)Br_5]^{2-}$ 、 $[Os(O)_2(CN)_4]^{4-}$

【0084】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-5}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0085】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0086】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属

錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0087】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0088】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトリリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0089】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0090】上記金属はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0091】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0092】本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化

10

20

30

40

50

合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリクトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。

【0093】金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル以上 $1 \times 10^{-3}$ モル以下、より好ましくは $1 \times 10^{-6}$ モル以上 $5 \times 10^{-4}$ モル以下である。

【0094】本発明のハロゲン化銀乳剤は金増感と他の化学増感とを併用することが好ましい。他の化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができる。金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0095】本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなど種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0096】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0097】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合

を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J.Chem.Soc.Chem.Comm.),635(1980)、ibid,1102(1979)、ibid,645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション1(J.Chem.Soc.Perkin.Trans.1),2191(1980)、S.パタイ(S.Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Serenium and TelluniumCompounds),Vol.1(1986)、同 Vol.2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0098】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ ～ $1 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、好ましくは7～10であり、温度としては40～95℃、好ましくは45～85℃である。

【0099】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0100】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0101】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0102】本発明に用いられる記録材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの

の、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0103】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0104】本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前にであるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby, M.F.Edwards, A.W.Nienow著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0105】本発明の熱現像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ヒドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50モル%含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってよい。

【0106】有機銀塩を利用した熱現像記録材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、

欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリアルヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばヒドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、バルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびジアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0107】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒

子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0108】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50モル%の量含まれることが好ましく、0.5~20モル%含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0109】有機銀塩を利用した熱現像記録材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール)；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル

酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0110】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0111】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item176431V-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0112】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1から

I-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-5の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0113】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0114】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、同6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0115】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0116】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素と

ともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0117】増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0118】また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0119】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書が開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/および脱塩前の時期、脱塩工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書が開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書が開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分け



たり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0120】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0121】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0122】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0123】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散の際に分散助剤を用いてもよい。

【0124】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは $1 \times 10^{-3}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル～ $1 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

【0125】本発明における熱現像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層(画像形成層)を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0126】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0127】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $\text{Ar-SM}$ 、 $\text{Ar-S-S-Ar}$ で表されるものが好ましい。式中、 $\text{M}$ は水素原子またはアルカリ金属原子であり、 $\text{Ar}$ は1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、 $\text{Br}$ および $\text{Cl}$ )、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5



-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0128】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層（画像形成層）中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0129】本発明における画像形成層（感光性層）には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール（例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0130】本発明は、超硬調画像形成のため超硬調化剤を用いることができる。例えば、米国特許第5,464,738号、同5,496,695号、同6,512,411号、同5,536,622号、日本特許特願平7-228627号、同8-215822号、同8-130842号、同8-148113号、同8-156378号、同8-148111号、同8-148116号に記載のヒドラジン誘導体、あるいは、日本特許特願平8-83566号に記載の四級窒素原子を有する化合物や米国特許第5,545,515号に記載のアクリロニトリル化合物を用いることができる。化合物の具体例としては、前記米国特許第5,464,738号の化合物1~10、同5,496,695号のH-1~H-28、特願平8-215822号のI-1~I-86、同8-130842号のH-1~H-62、同8-148113号の1-1~1-21、同8-148111号の1~50、同8-148116号の1~40、同8-83566号のP-1~P-26、およびT-1~T-18、米国特許第5,545,515号のCN-1~CN-13などが挙げられる。

【0131】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0132】これらの超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0133】本発明における熱現像記録材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

【0134】本発明の表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを100mg/m<sup>2</sup>以上5g/m<sup>2</sup>以下含むことが好ましい。ここでいうカルボキシル残基を有するポリマーとしては天然高分子（ゼラチン、アルギン酸など）、変性天然高分子（カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど）、合成高分子（ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など）などが挙げられる。こうしたポリマーのカルボキシル残基の含有量としてはポリマー100g当たり1×10<sup>-2</sup>モル以上1.4モル以下であることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0135】本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0136】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3.0であることが好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0137】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなるでもよいが、ベック平滑度が50秒以上10000秒以下が好ましく、特に80秒以上10000秒以下が好ましい。

【0138】本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下が好ましく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満（好ましくは55℃以下）である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度

が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0139】本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。こ

こで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度 $0.15^{-1}$ における粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{s}^{-1}$ においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0140】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0141】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0142】本発明の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、

オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などの有機染料、アゾ系顔料、多環式顔料（フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料など）、染付けレーキ顔料、アジン顔料をはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など）、アゾメチン染料（特開平5-341441号記載の化合物17~47など）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など）およびアゾ染料（特開平5-341441号記載の化合物10~16）が、好ましい顔料としてはアントラキノン系のインダントロン顔料（C.I. Pigment Blue 60など）、フタロシアニン顔料（C.I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C.I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど）、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料（群青、コバルトブルーなど）が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に記録材料 $1\text{m}^2$ 当たり $1\mu\text{g}$ 以上 $1\text{g}$ 以下の範囲で用いることが好ましい。また、赤味調整のためにジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などを併用してもよい。

【0143】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0144】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734

号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0145】本発明における熱現像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層（感光性層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面記録材料であることが好ましい。

【0146】本発明において片面記録材料は、搬送性改良のためにマツト剤を添加しても良い。マツト剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マツト剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マツト剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマツト剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマツト剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マツト剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の粒径のものを用いるのが好ましい。また、マツト剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マツト剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マツト剤作製時あるいは複数のマツト剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0147】本発明においてバック層のマツト度としてはバック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは700秒以下50秒以上である。

【0148】本発明において、マツト剤は記録材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわ

ゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0149】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0150】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0151】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0152】本発明の画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0153】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋

幸司記“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0154】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0155】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0156】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0157】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(PETフィルム)、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、バライタおよび/または部分的にアセチル化された $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10である $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0158】本発明における記録材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩など

を含む層などを有してもよい。

【0159】本発明における熱現像記録材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0160】本発明における熱現像記録材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11 b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0161】本発明における熱現像記録材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の記録材料はその材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の材料とならないことが好ましい。

【0162】本発明の記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0163】本発明の記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0164】本発明の記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を記録材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモード

レーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0165】本発明の記録材料を露光するにはSPIE vol. 169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0166】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

以下のように、塗布試料No.101~125を調製して本発明の効果を確認した。先ず本発明の乳剤層塗布液に添加してバインダーとして用いるポリマーラテックス、La1~La11、Lb1~Lb7、Lc1~Lc7の調製法について説明する。

【0167】(La1の合成) ガラス製オートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製TEM-V1000)にスチレン136g、蒸留水280g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製))4.44g、アクリル酸6gを入れ、窒素気流下で1時間攪拌した。その後反応容器を密閉してブタジエン58gを添加し、60℃まで昇温した。次に過硫酸カリウム水溶液(5wt%)を20g添加し、そのまま10時間攪拌した。その後、反応容器の温度を室温まで下げてSBRラテックスを得た。このラテックスに1Nのアンモニア水溶液を添加してpHを8.1に調整した。こうして平均粒径105nm、濃度40wt%のラテックス(La1)を得た。ポリマーの25℃60%RH下での平衡含水率は0.6wt%であった。

【0168】(Lb1の合成) ガラス製オートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製TEM-V1000)にスチレン140g、蒸留水280g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製))4.44g、アクリル酸6gを入れ、窒素気流下で1時間攪拌した。その後2-エチルヘキシルアクリレート54gを添加し、70℃まで昇温した。次に過硫酸アンモニウム水溶液(5wt%)を20g添加し、そのまま10時間攪拌した。その後、反応容器の温度を室温まで下げてスチレン-アクリルラテックスを得た。このラテックスに1Nのアンモニア水溶液を添加してpHを7.5に調整した。こうして平均粒径98nm、濃度42wt%のラテックス(Lb1)を得た。ポリマーの25℃60%RH下での平衡含水率は0.7wt%であった。

【0169】(Lc1の合成) ガラス製オートクレーブ(耐圧硝子工業(株)製TEM-V1000)にメチルメタクリレート126g、蒸留水280g、界面活性剤(サンデットBL(三洋化成(株)製))8.2g、アクリル酸4gを入れ、窒素気流下で1時間攪拌した。その後エチルアクリレート70gを添加し、60℃まで昇温した。次に過硫酸カリウム水溶液(5wt%)を20g添加し、そのまま10時間攪拌した。その後、反応容器の温度を室温まで下げてアクリルラテックスを得た。このラテックスに1Nのアンモ

ニア水溶液を添加してpHを7.5に調整した。こうして平均粒径101nm、濃度44wt%のラテックス(Lc1)を得た。ポリマーの25℃60%RH下での平衡含水率は0.7wt%であった。

【0170】(La2~La11、Lb2~Lb7、Lc2~Lc7の合成) これらのラテックスは先に調製した。La1、Lb1、Lc1の調製法において、pH調整のアンモニア水溶液の一部または全部を水酸化カリウムに置き換えたり、これらのラテックスを、以下に説明する限外濾過(UF)精製する方法を組み合わせることで調製した。なお、平均粒径、平衡含水率は各々La1、Lb1、Lc1と同様である。

【0171】(UF精製法) ポリマーラテックスを蒸留水で適宜希釈したものをUF-精製用モジュール、FS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いて所望の陽イオン濃度になるまで希釈精製した。陽イオン濃度の測定は以下の装置、条件にて行った。

【0172】(陽イオン濃度測定)

測定装置：イオンクロマト8000シリーズ(検出器はCM-8000)(東ソー製)

分離カラム：TSK Gel IC-Cation(ガードカラムなし)

溶離液：2mM-HNO<sub>3</sub>

流量：1.2ml/min

標準液：クロマトグラフィー用陽イオン混合標準液I(関東化学(株)製)

調製したラテックスの各陽イオン濃度は表1にまとめて示した。

【0173】《PET支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化して130℃で4時間乾燥した後、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0174】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した、この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0175】《表面コロナ処理》ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0176】《下塗り支持体の作成》

(下塗り塗布液Aの調製) ポリエステル共重合体水分散物

ペスレジンA-515GB(30wt%、高松油脂(株)製)200mlにポリスチレン微粒子(平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ )1g、界面活性剤1(1wt%)20mlを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Aとした。

【0177】(下塗り塗布液Bの調製)蒸留水680mlにスチレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3(重量比)、濃度30wt%、)200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ )0.1gを添加し、さらに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Bとした。

【0178】(下塗り塗布液Cの調製)イナートゼラチン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号明細書記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40wt%)40gを添加して、これに蒸留水を加えて1000mlにして下塗り塗布液Cとした。

【0179】(下塗り支持体の作成)上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Aをバーコーターでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約 $0.3\mu\text{m}$ であった。次いでこの裏面(バック面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.3\mu\text{m}$ になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥し、さらにこの上に下塗り塗布液Cをバーコーターでウェット塗布量が $3\text{ml}/\text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.03\mu\text{m}$ になるように塗布して $180^\circ\text{C}$ で5分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0180】《有機酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)43.8g、蒸留水730ml、tert-ブタノール60mlを $79^\circ\text{C}$ で攪拌しながら1N-NaOH水溶液117mlを55分かけて添加し240分反応させた。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、 $30^\circ\text{C}$ に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-205)7.4gおよび水を添加し、全量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0181】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径 $0.04\mu\text{m}$ 、平均長径 $0.8\mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0182】《還元剤の25wt%分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン80gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP203の20wt%水溶液64gに水176gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径 $0.72\mu\text{m}$ であった。

【0183】《メルカプト化合物の20wt%分散物の調製》3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール64gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP203の20wt%水溶液32gに水224gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径 $0.67\mu\text{m}$ であった。

【0184】《有機ポリハロゲン化合物の30wt%分散物の調製》トリプロモメチルフェニルスルホン48gと3-トリプロモメチルスルホン-4-フェニル-5-トリデシル-1,2,4-トリアゾール48gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP203の20wt%水溶液48gに水224gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径 $0.74\mu\text{m}$ であった。

【0185】《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》6-イソプロピルフタラジン26gをメタノール100mlに溶解して使用した。

【0186】《顔料の20wt%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0187】《ハロゲン化銀粒子1の調製》蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液6.7ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、 $35^\circ\text{C}$ に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液a1と臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液b1を準備し、コントロールダブルジェット

法でpAgを8.1に維持しながら、溶液a1の全量を一定流量で1分間かけて添加した(溶液b1は、コントロールダブルジェット法にて添加)。その後3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらにベンゾイミダゾールの3wt%水溶液を33.6cc添加した。その後、再び溶液a1を蒸留水希釈して317.5ccにした溶液a2と、溶液b1に対して最終的に銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液b1の2倍の400ccまで蒸留水希釈した溶液b2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液a2を10分間かけて全量添加した(溶液b2は、コントロールダブルジェット法で添加)。その後2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0188】できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.031 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数11%の純臭化銀粒子である。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、ケベルカムンク法を用いて85%と求められた。

【0189】この乳剤を攪拌しながら50℃に昇温し、N,N'-ジヒドロキシ-N'',N'''-ジエチルメラミンの0.5wt%メタノール溶液を5ccとフェノキシエタノールの3.5wt%メタノール溶液5ccを加え、1分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して $3 \times 10^{-5}$ モル加えた。さらに2分後分光増感色素1の固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり、 $5 \times 10^{-3}$ モル加え、さらに2分後テルル化合物を銀1モル当たり $5 \times 10^{-5}$ モル加えて50分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀粒子1を作成した。

【0190】《ハロゲン化銀粒子2の調製》水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよび沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に $1 \times 10^{-5}$ モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し沃臭化銀粒子(沃素含量コア8モル%

平均2モル%、平均サイズ $0.05 \mu\text{m}$ 、投影面積変動係数8%、{100}面比率88%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0191】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 $\mu$ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを $1.1 \times 10^{-5}$ モル、 $1.5 \times 10^{-5}$ モルのテルル化合物、塩化金酸 $3.5 \times 10^{-8}$ モル、チオシアン酸 $2.7 \times 10^{-4}$ モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 $1 \times 10^{-4}$ モルの分光増感色素1と $5 \times 10^{-4}$ モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0192】《乳剤層塗布液の調製》

(乳剤層塗布液No.1)上記で得た有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20wt%水溶液5gを混合し40℃に保った中へ、上記25wt%還元剤分散物23.2g、顔料C.I. Pigment Blue 60の20wt%水分散物を1.2g、有機ポリハロゲン化合物30wt%分散物10.7g、メルカプト化合物20wt%分散物3.1gを添加した。

【0193】その後、40℃に保温したポリマーラテックスLa1をラテックス固形分が42.4gとなるように添加量を調節して添加し、十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール液を6ml添加し有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子1を5gとハロゲン化銀粒子2を5g事前によく混合し塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量 $1.4\text{g}/\text{m}^2$ となるように送液した。

【0194】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター)で85[mPa・s]であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0195】《乳剤面中間層塗布液の調製》

(中間層塗布液)ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10wt%水溶液772g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5wt%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を2ml、ベンジルアルコール4g、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート1gとベンゾイソチアゾリノン10mgを加えて中間層塗布液とし、 $5\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター)で21[mPa・s]であった。

【0196】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

(保護層第1層塗布液)イナートゼラチン80gを水に溶解し、フタル酸の10wt%メタノール溶液を138ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)

10

20

30

40

50



の5wt%水溶液を5ml、フェノキシエタノール1gを加え、総量1000gになるように水を加えて保護層第1層塗布液とし、 $10\text{ml/m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター)で17[mPa・s]であった。

【0197】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》  
(保護層第2層塗布液)イナートゼラチン100gを水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5wt%溶液を20ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ )25g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量1555gとなるよう水を添加して、4wt%のクロムみょうばんと0.67wt%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを保護層第2層塗布液とし、 $10\text{ml/m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター)で9[mPa・s]であった。

【0198】《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製) 塩基プレカーサー化合物64g、および花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水246mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$

の、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

【0199】(染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物9.6gおよびp-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0200】(ハレーション防止層塗布液の調製) ゼラチン17g、ポリアクリルアミド 9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液70g、上記染料の固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ $6.5\mu\text{m}$ ) 1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、着色染料化合物の1wt%水溶液0.2g、 $\text{H}_2\text{O}$ を844ml混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

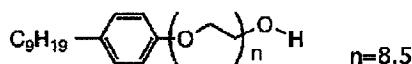
【0201】(保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温しゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 2.4g、 $\text{t}$ -オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、 $\text{C}_{17}\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ を32mg、 $\text{C}_{17}\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Na}$ を64mg、 $\text{H}_2\text{O}$ を950ml混合して保護層塗布液とした。

【0202】

【化1】

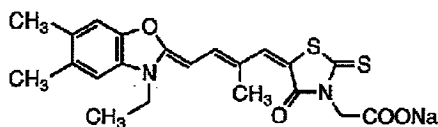


45  
界面活性剤1

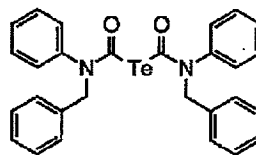


46

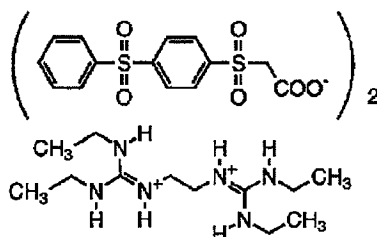
分光増感色素1



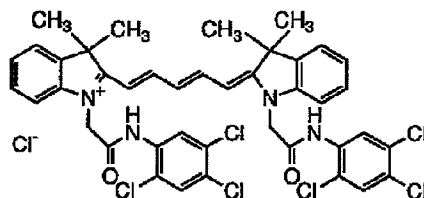
テルル化合物



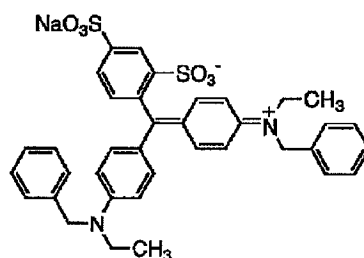
塩基プレカーサー化合物



シアニン染料化合物



着色染料化合物



【0203】《熱現像感光材料の作成》乳剤層塗布液No. 1を使用して塗布試料No.101を以下の方法で調製した。

【0204】上記下塗りを実施した支持体にハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>となり、保護層塗布液をゼラチン塗布量が1g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥しハレーション防止バック層を作成した後、バック面と反対の面に下塗面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドコート塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。なお、バック面塗布後巻き取らずに乳剤面を塗布した。

【0205】塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.18mmに、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。引き続きリリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を平均風速は7m/秒で30秒間吹き当てて、塗布液を冷却

した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を、穴からの吹き出し風速20m/秒で、200秒間吹き当てて、塗布液中の溶剤の揮発を行った。

【0206】次に、乳剤層塗布液に添加するポリマーラテックスをLa2~La11、Lb1~Lb7、Lc1~Lc7に変更することで、塗布試料No.102~125を調製した。調製した塗布試料は結果と共に、表1にまとめて示した。各試料について下記評価を実施した。結果を表1に示す。

【0207】(最高濃度比の評価) 660nmのダイオードを備えたレーザー感光計で塗布試料を露光した後、試料を122℃で19秒間現像処理を行い、得られた画像濃度を濃度計によって測定し、最高濃度値を求め、最高濃度比は以下の計算式により算出した。最高濃度比の値が大きい程、相対的に高い画像濃度が得られ、好ましいと評価される。

最高濃度比：(各試料における最高濃度) ÷ (試料No.1

01における最高濃度)

【0208】(最低濃度比の評価) 未露光の塗布試料を122℃で19秒間現像処理を行い、得られた画像濃度を濃度計によって測定し、最低濃度値を求め、最低濃度比は以下の計算式により算出した。最低濃度比の値が小さい程、相対的に低いノイズレベルの画像濃度が得られ、好ましいと評価される。最低濃度比：(各試料における最低濃度) ÷ (試料No.101における最低濃度)  
最高濃度比の値が大きく、最低濃度比の値が小さい試料ほど高S/Nな試料で好ましい。

【0209】(現像処理試料の銀色調評価) 塗布試料をステップウェッジを通して露光した後、122℃で19秒間現像処理し、得られた現像試料を白色光を通して観察し\*

\*た。評価は、実用上好ましいとされる黒い色調からのズレの程度を下記の評価基準で官能評価した。◎、○、△が実用上許容されるレベルである。

◎…黒色と認識され、好ましい。

○…黒色からわずかに色調変化があるが気にならない。

△…露光量によっては、茶色、黄色、赤色の傾向を帯びる。

×…どの露光量でも茶色、黄色、赤色の傾向を帯び、好ましくない。

10 ××…黒色からのズレが顕著で実用に供さない。

【0210】

【表1】

試料 No.	使用した ポリマーアゲックス	ポリマーアゲックスのカチオン濃度(ppm) [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]+[K <sup>+</sup> ]	最高濃 度比**	最低濃 度比**	銀色調***
101(比較例)	La1	1460	270	1.00	1.00	××
102(比較例)	La2	550	180	1.09	0.60	○
103(比較例)	La3	1300	40	1.11	0.90	○
104(比較例)	La4	380	260	1.04	0.30	×
105(本発明)	La5	190	220	1.11	0.16	△
106(本発明)	La6	380	180	1.14	0.13	◎
107(本発明)	La7	370	90	1.16	0.13	◎
108(本発明)	La8	390	40	1.20	0.13	◎
109(本発明)	La9	180	180	1.14	0.12	◎
110(本発明)	La10	180	95	1.20	0.11	◎
111(本発明)	La11	180	45	1.22	0.10	◎
112(比較例)	Lb1	1450	280	0.97	1.05	××
113(比較例)	Lb2	570	185	1.07	0.62	○
114(比較例)	Lb3	1300	40	1.09	0.95	○
115(比較例)	Lb4	370	260	1.02	0.35	×
116(本発明)	Lb5	380	175	1.16	0.13	◎
117(本発明)	Lb6	185	90	1.18	0.12	◎
118(本発明)	Lb7	170	45	1.20	0.11	◎
119(比較例)	Lc1	1400	260	0.96	1.06	××
120(比較例)	Lc2	540	165	1.05	0.60	○
121(比較例)	Lc3	1290	43	1.07	0.95	○
122(比較例)	Lc4	380	240	1.00	0.33	×
123(本発明)	Lc5	385	170	1.15	0.13	◎
124(本発明)	Lc6	190	83	1.16	0.12	◎
125(本発明)	Lc7	180	47	1.18	0.12	◎

\* 最高濃度比：(各試料における最高濃度) ÷ (試料 No.101 における最高濃度)

\*\* 最低濃度比：(各試料における最低濃度) ÷ (試料 No.101 における最低濃度)

\*\*\* 前記評価基準に基づく銀色調官能評価結果

【0211】試料No.105~111、116~118、123~125の結果から、本発明の試料では高S/Nでかつ現像処理試料の銀色調の良い、実用に提供し得る熱現像感光材料が得られることがわかる。一方、試料No.101~104、112~115、119~122ではS/Nと銀色調の二つの特性が両立しないために実用可能な熱現像感光材料の得られないこ

とがわかる。

【0212】

【発明の効果】本発明によれば、高S/Nで、かつ銀色調の良い熱現像記録材料を環境、人体に有害でコスト上不利な有機溶剤を使用せずに、水溶媒による塗布で製造できることがわかる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年10月22日(1998. 10. 22)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項1】 支持体上に少なくとも有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像記録材料において、前記有機銀塩の含有層の全バインダーの50重量%以上としてアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを総和で600ppm以下含有するポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題は、下記の本発明によって達成された。

(1) 支持体上に少なくとも有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像記録材料において、前記有機銀塩の含有層の全バインダーの50重量%以上としてアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを総和で600ppm以下含有するポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

(2) ポリマーラテックスが含有するナトリウムイオ

ン、カリウムイオンの総和が200ppm以下である上記(1)の熱現像記録材料。

(3) ポリマーラテックスが含有するアンモニウムイオンが200ppm以下である上記(2)の熱現像記録材料。

(4) 感光性銀塩を含有する上記(1)ないし(3)のいずれかの熱現像記録材料。

(5) ポリマーラテックスのポリマーの25℃60%RHでの平衡含水率が2重量%以下である上記(1)ないし(4)のいずれかの熱現像記録材料。

(6) 有機銀塩が有機カルボン酸銀塩である上記(1)ないし(5)のいずれかの熱現像記録材料。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】要約書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 銀色調が良好で、高S/Nの画像を与える熱現像記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも有機銀塩、還元剤、およびバインダーを有する熱現像記録材料において、前記有機銀塩の含有層の全バインダーの50重量%以上としてアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、およびカリウムイオンを総和で600ppm以下含有するポリマーラテックスを用いたことを特徴とする熱現像記録材料。

【選択図】 なし